

家庭用簡易浄水器処理による水道水中の 揮発性有機化合物濃度の変化

—GC/MS法による検討—

間中友美, 後藤政幸, 古畑 公

The Changes of Volatile Organic Compounds Concentrations in Drinking Water by Using a Household Water Purifier Attached Two Type Cartridges

Yumi Manaka, Masayuki Gotoh and Tadashi Furuhashi

We investigated the pollution due to twenty-three volatile organic compounds (VOCs) in a drinking water sample measuring by gas chromatograph-mass spectrometry. The detectable concentrations were in eight VOCs (Chloroform, 1,1,1-Trichloroethane, 1,2-Dichloroethane, Bromodichloromethane, cis-1,3-Dichloropropene, 1,1,2-Trichloroethane, Dibromochloromethane and 1,4-Dichlorobenzene) at 24.5 $\mu\text{g/l}$ as Chloroform to 1.0 $\mu\text{g/l}$ as 1,4-Dichlorobenzene. The detectable chemical compounds might have been produced by chlorination.

For the purpose of removal of VOCs from drinking water, two treatments by using a water purifier attached two type cartridges (one was the type of trihalomethane removal and another was the chlorine removal) were done. The results were as follows; the trihalomethane was removed until 600 liters filtrated water samples and the appearance was remarkably in the water samples from the trihalomethane removal cartridge.

キーワード：23種揮発性有機化合物、ガスクロマトグラフ-質量分析法、水道水、家庭用簡易浄水器、有害化合物質除去

緒 言

水道水の消毒に用いられる塩素と原水中の有機物質との反応によって生成する発癌性物質であるトリハロメタン¹⁻⁴⁾、また、通常の塩素消毒では死滅しないクリプトスポロジウム原虫による病原微生物の汚染など、水道水に関連する問題が多々発生している。このような状

況下、安全でおいしい水道水を供給するために、水道水質基準が見直され、平成16年4月から新しい「水道水質に関する基準」が施行されている。そのポイントは、①水質基準を全面的に見直し、基準項目数を46項目から50項目へ拡大する、②地域性を踏まえ、効率的・合理的に検査を行う、③病原微生物対策を強化する、④水質検査の質を確保するための信頼性保証システムを導入する等である。有機化合物に関する水質基準についても大きく改定され、基準項目さらには分析法も新たな内容になった。特に揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOCs) はヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-質量分析法 (Head Space-Gas Chromatograph-Mass Spectrometry: HS-GC-MS) を用いた効率的な一斉分析が採用され、高度な分析が要求されるようになった。

本研究では、常時利用している水道水を試料とし、HS-GC-MS法を用いて23種VOCsの汚染状況を把握した。次いで、より安全な水質の水道水を確保することを目的に2種類カートリッジ (トリハロメタン高除去タイプと塩素・濁り除去タイプ) を装着した家庭用浄水器を用いて、水道水に含有されるVOCsの除去効果を検討した。

実験方法

1. 試料および実験方法

1) 試料

本学食品衛生学研究室の給水末端栓水を試験水道水とした。水道水の採取は平成19年8月8日に行った。残留塩素濃度 (o-トリジン法による簡易測定) は0.3mg/lであった。水道水試料および後述するVOCs除去試験のためのカートリッジ通水試料は速やかにヘッドスペース用のバイアル瓶に採取した。使用した家庭用浄水器は東レ株式会社製スーパータッチSX7、カートリッジはトリハロメタン高除去タイプ (以下「THMカートリッジ」と記す。) と塩素・濁り除去タイプ (以下「塩素カートリッジ」と記す。) の2種類とした。試料水の採取は、それぞれの新品カートリッジを取り付けた後に、カートリッジに通過させる直前の水 (水道水)、カートリッジ通水直後からの0.5l (直後)、カートリッジに100l通水後に採水 (100l後)、400l通水後に採水 (400l後) および600l通水後に採水 (600l後) とした。THMカートリッジに交換目安600lと記載されていることから本試験の最終通水量を600lとした。THMカートリッジおよび塩素カートリッジ使用試験で得られたそれぞれ5試料の合計10試料について、下記のHS-GC-MS法による定性・定量分析を行った。一連の実験は1回行った。

2) 実験方法

- ① HS-GC-MS分析の定性・定量用標準液: 23種VOCs標準品 (和光純薬製; 各化合物1

mg/ml in methanol) をメチルアルコール（和光純薬製；残留農薬用）で適宜希釈し、さらに10ml超純水を加えた20ml容バイアル瓶に先のメチルアルコール溶解標準液を2 μ l加えて、最終的にVOCs濃度50、10、5.0、1.0、0.2、および0.1 μ g/lの標準溶液を作成した。バイアル瓶は速やかに密封した。23種のVOCsは、1,1-Dichloroethylene、Dichloromethane、trans-1,2-Dichloroethylene、cis-1,2-Dichloroethylene、Chloroform、1,1,1-Trichloroethane、Carbon Tetrachloride、Benzene、1,2-Dichloroethane、Trichloroethylene、1,2-Dichloropropane、Bromodichloromethane、cis-1,3-Dichloropropene、Toluene、trans-1,3-Dichloropropene、1,1,2-Trichloroethane、Tetrachloroethylene、Dibromochloromethane、m, p-Xylene、o-Xylene (Styrene)、Bromoform、p-Bromofluorobenzeneおよび1,4-Dichlorobenzeneである。

- ② 1) 試料に記載の10試料は採取後速やかにその10mlを清浄な20mlバイアル瓶に入れ、2 μ lメチルアルコールを加えて密封した。

③ HS-GC-MS分析条件

HS-GC-MS分析装置は島津製GCMS-QP2010システムを使用した。

HS：Turbo Matrix 40

サンプル量：10ml、保温温度：60℃、保温時間：30min、サンプル注入時間：0.25min、シリンジ温度：100℃、トランスファー温度：150℃、加圧時間：1 min、キャリアガス：ヘリウム（ヘッド圧55.0kPa）

GC：GCMS-QP2010

気化室温度：200℃、カラム：Rtx-624 (0.32mm \times 60m \times 1.8 μ m)、オープン温度：35℃ (1 min) \rightarrow (10℃/min) \rightarrow 230℃ (5 min)

MS：GCMS-QP2010

インターフェース温度：230℃、イオン源温度：200℃、SCAN（インターバル：0.5sec、スキャンレンジ：m/z 50~280）、SIM（インターバル0.2sec）

以下に23種VOCsの定性モニターイオンおよび定量ターゲットイオン（太字）を示した。

化 合 物 名	モニターイオン	化 合 物 名	モニターイオン
1,1-Dichloroethylene	96, 61	cis-1,3-Dichloropropene	75, 110
Dichloromethane	84, 86	Toluene	91, 92
trans-1,2-Dichloroethylene	96, 61	trans-1,3-Dichloropropene	75, 110
cis-1,2-Dichloroethylene	96, 61	1,1,2-Trichloroethane	97, 83
Chloroform	83, 85	Tetrachloroethylene	166, 164
1,1,1-Trichloroethane	97, 99	Dibromochloromethane	129, 127
Carbon Tetrachloride	117, 119	m, p-Xylene	106, 91
Benzene	78, 77	o-Xylene	106, 91
1,2-Dichloroethane	62, 64	Styrene	104, 103
Trichloroethylene	130, 132	Bromoform	173, 171
1,2-Dichloropropane	63, 62	p-Bromofluorobenzene	174, 176
Bromodichloromethane	83, 85	1,4-Dichlorobenzene	146, 148

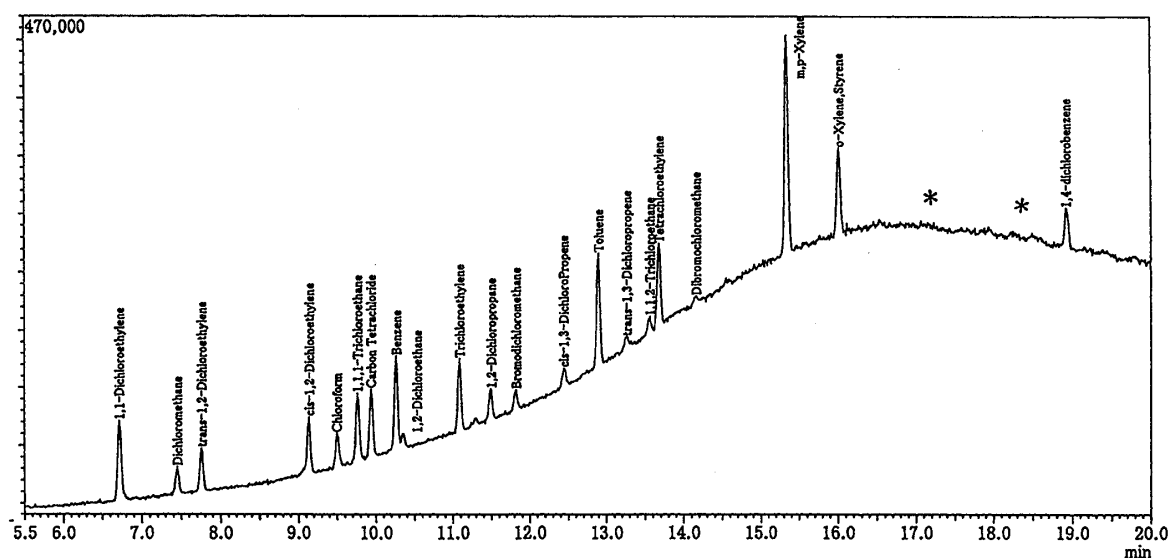


Fig. 1 Total ion chromatogram of 23 volatile organic compounds (VOCs) standard solution (50 µg/l). *: Bromoform and p-Bromofluorobenzene were not detected.

結果および考察

23種VOCs 50 µg/l標準溶液のトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図1に示した。23種VOCs中、Bromoformおよびp-Bromofluorobenzene以外は本条件でほぼ良好に分離検出された。検出されなかった2化合物についての理由は不明であるが、バイアル瓶に試料を採

取する時に塩析剤として3 g程度の塩化ナトリウムを加え、またHSキャリアガスのヘッド圧を100kPa程度まで高くすればより良いクロマトグラムが得られると考える。この件については今後の検討としたい。図2にChloroform 50 μ g/l標準溶液のマススペクトル(A)およびChloroformのライブラリー・マススペクトル(B)を示した。図3にSIMによるターゲットイオンを用いて作成したVOCs検量線の例を示した。5 μ g/l以上の濃度では良好な直線性を示したが、幾つかの化合物については0.2および0.1 μ g/l以上で良好な結果が得られなかった。このことから、21種VOCsの定量下限値は上水試験方法・通則・測定値の管理⁵⁾に従い全て1.0 μ g/lとした。

表1に水道水および2種類カートリッジによる処理を行った試料のHS-GC-MS法分析による結果を示した。水道水中にChloroform、1,1,1-Trichloroethane、1,2-Dichloroethane、

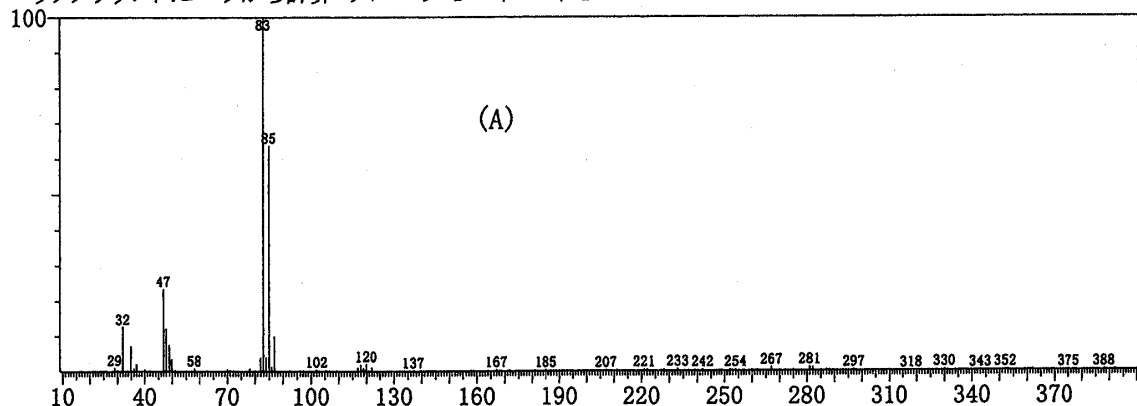
マススペクトル (50ppb標準液のChloroform)

<<ターゲット>>

ライン#:5 保持時間:9.500(スキャン#:661) ピーク数:204

スペクトル:平均 9.492-9.508(660-662) ベースピーク:82.95(10367)

バックグラウンド:ピークから計算 グループ 1 - イベント 1



ヒット#:2 エントリ#:4733 ライブラリ:NIST05.LIB

SI:92 分子式:CHCl3 CAS:67-66-3 分子量:118 保持指標:0

化合物名:Trichloromethane \$\$ Chloroform \$\$ Freon 20 \$\$ Methane, trichloro- \$\$ R 20 \$\$ Trichloroform \$\$

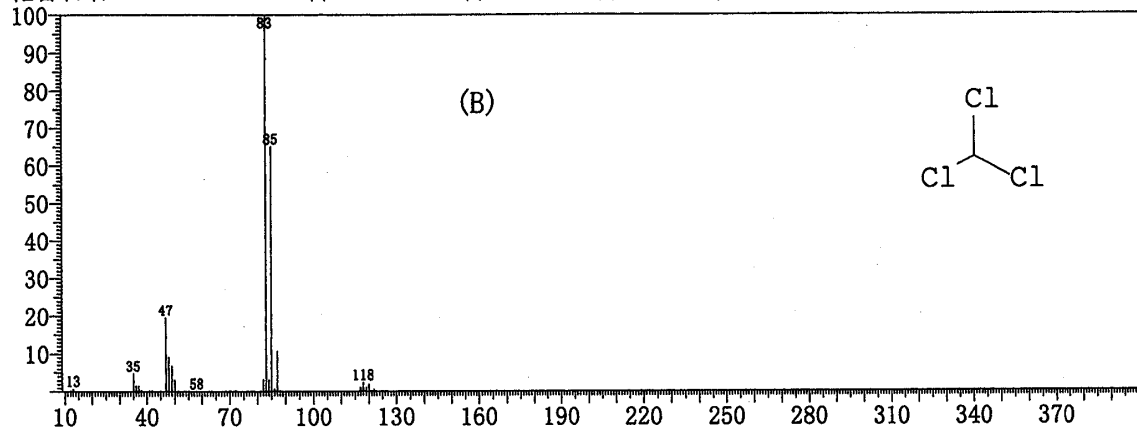
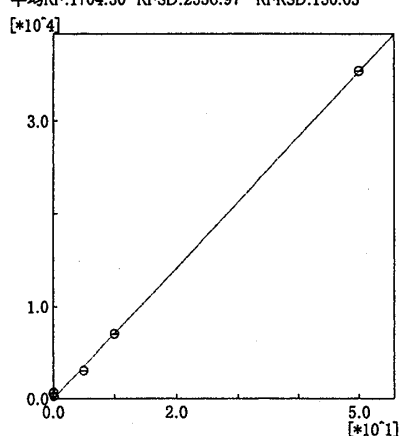


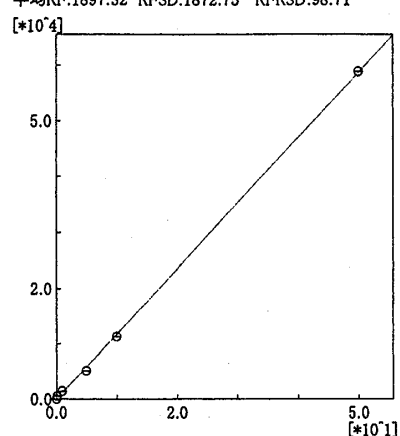
Fig. 2 Mass spectra of Chloroform standard solution (A) and Chloroform library (B).

ID#:5 m/z:83.00 化合物名:Chloroform
 $f(x)=707.096055*x+0.000000$
 相関係数(R)=0.999613 寄与率(R²)=0.999225
 平均RF:1704.30 RFSD:2556.97 RFRSD:150.03



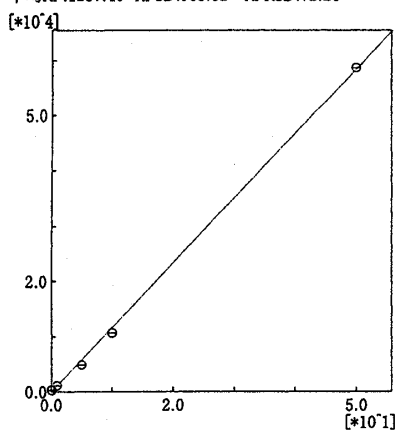
濃度 (ppb)	平均面積
0.000	524.00
0.100	685.00
0.200	270.00
5.000	3078.00
10.000	7020.00
50.000	35409.00

ID#:6 m/z:97.00 化合物名:1,1,1-Trichloroethane
 $f(x)=1173.676130*x+0.000000$
 相関係数(R)=0.999798 寄与率(R²)=0.999595
 平均RF:1897.32 RFSD:1872.75 RFRSD:98.71



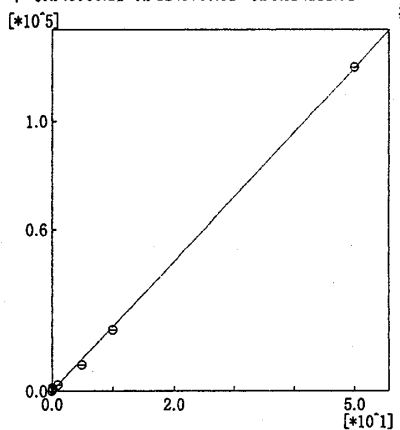
濃度 (ppb)	平均面積
0.000	0.00
0.100	572.00
0.200	555.00
1.000	1449.00
5.000	5159.00
10.000	11287.00
50.000	58837.00

ID#:7 m/z:117.00 化合物名:Carbon Tetrachloride
 $f(x)=1167.980008*x+0.000000$
 相関係数(R)=0.999669 寄与率(R²)=0.999339
 平均RF:1257.40 RFSD:908.82 RFRSD:72.28



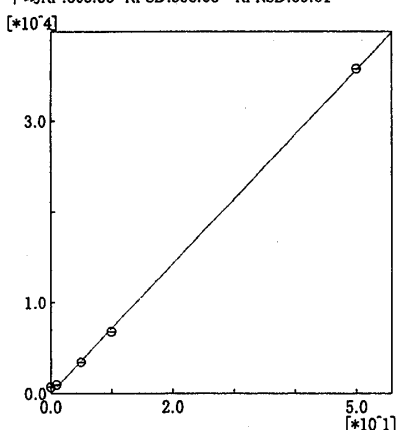
濃度 (ppb)	平均面積
0.000	302.00
0.100	305.00
0.200	282.00
1.000	1117.00
5.000	4912.00
10.000	10686.00
50.000	58691.00

ID#:8 m/z:78.00 化合物名:Benzene
 $f(x)=2396.440814*x+0.000000$
 相関係数(R)=0.999704 寄与率(R²)=0.999409
 平均RF:3360.21 RFSD:3760.51 RFRSD:111.91



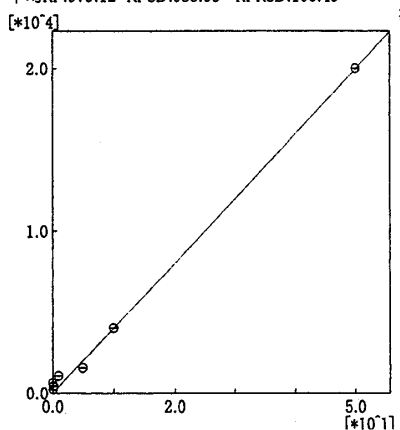
濃度 (ppb)	平均面積
0.000	0.00
0.100	1162.00
0.200	591.00
1.000	2319.00
5.000	9746.00
10.000	22724.00
50.000	120293.00

ID#:9 m/z:130.00 化合物名:Trichloroethylene
 $f(x)=711.803123*x+0.000000$
 相関係数(R)=0.999615 寄与率(R²)=0.999230
 平均RF:603.35 RFSD:356.05 RFRSD:59.01



濃度 (ppb)	平均面積
0.000	723.00
1.000	950.00
5.000	3395.00
10.000	6742.00
50.000	35677.00

ID#:10 m/z:63.00 化合物名:1,2-Dichloropropane
 $f(x)=399.439500*x+0.000000$
 相関係数(R)=0.998713 寄与率(R²)=0.997427
 平均RF:979.12 RFSD:983.95 RFRSD:100.49



濃度 (ppb)	平均面積
0.000	608.00
0.100	241.00
0.200	455.00
1.000	1058.00
5.000	1557.00
10.000	3994.00
50.000	20001.00

Fig. 3 Standard curves of six VOCs (Chloroform, 1,1,1-Trichloroethane, Carbon Tetrachloride, Benzene, Trichloroethylene and 1,2-Dichloropropane).

Table 1 The twenty one VOCs concentrations ($\mu\text{g/l}$) in drinking water samples which were treated by a water purifier attached with two type cartridges. (ND means not detected).

	1, 1-Dichloroethylene	Dichloromethane	trans-1, 2-Dichloroethylene	cis-1, 2-Dichloroethylene	Chloroform	1, 1, 1-Trichloroethane
水道水	ND	ND	ND	ND	23.9	ND
THMカートリッジ・直後	ND	ND	ND	ND	ND	ND
100L後	ND	ND	ND	ND	2.6	ND
400L後	ND	ND	ND	ND	7.5	ND
600L後	ND	ND	ND	ND	9.0	ND
水道水	ND	ND	ND	ND	24.5	1.1
塩素カートリッジ・直後	ND	ND	ND	ND	0.6	ND
100L後	ND	ND	ND	ND	5.1	ND
400L後	ND	ND	ND	ND	10.5	ND
600L後	ND	ND	ND	ND	15.9	ND

	Carbon Tetrachloride	Benzene	1, 2-Dichloroethane	Trichloroethylene	1, 2-Dichloropropane	Bromodichloromethane
水道水	ND	ND	1.8	ND	ND	12.9
THMカートリッジ・直後	ND	ND	ND	ND	1.2	ND
100L後	ND	ND	1.3	ND	ND	ND
400L後	ND	ND	ND	ND	ND	3.5
600L後	ND	ND	ND	ND	ND	4.5
水道水	ND	ND	ND	ND	ND	13.7
塩素カートリッジ・直後	ND	ND	1.3	1.4	ND	1.0
100L後	ND	ND	1.4	ND	ND	1.4
400L後	ND	ND	1.2	ND	ND	5.4
600L後	ND	ND	2.8	ND	ND	7.9

	cis-1, 3-Dichloropropene	Toluene	trans-1, 3-Dichloropropene	1, 1, 2-Trichloroethane	Tetrachloroethylene	Dibromodichloromethane
水道水	ND	ND	ND	ND	ND	7.9
THMカートリッジ・直後	1.2	ND	ND	ND	1.0	ND
100L後	ND	ND	ND	ND	ND	ND
400L後	ND	ND	ND	ND	ND	ND
600L後	ND	ND	ND	2.2	ND	ND
水道水	2.4	ND	ND	1.3	ND	8.9
塩素カートリッジ・直後	1.7	ND	3.4	2.9	1.0	ND
100L後	0.5	ND	ND	ND	ND	5.7
400L後	0.8	ND	2.9	ND	ND	5.4
600L後	ND	ND	1.1	1.6	ND	5.1

	m, p-Xylene	o-Xylene, Styrene	Bromoform	p-Bromofluorobenzene	1, 4-Dichlorobenzene
水道水	ND	ND	ND	ND	1.0
THMカートリッジ・直後	ND	ND	ND	ND	ND
100L後	ND	ND	ND	ND	ND
400L後	ND	ND	ND	ND	ND
600L後	ND	ND	ND	ND	ND
水道水	ND	ND	ND	ND	1.4
塩素カートリッジ・直後	ND	ND	ND	ND	ND
100L後	ND	ND	ND	ND	ND
400L後	ND	ND	ND	ND	ND
600L後	ND	ND	ND	ND	ND

Bromodichloromethane、cis-1,3-Dichloropropene、1,1,2-Trichloroethane、Dibromochloromethane、および1,4-Dichlorobenzeneの8化合物が検出された。その成績は全てにおいて水質基準内の値であった。本研究ではトリハロメタンであるChloroform(23.9、24.5 $\mu\text{g/l}$)、Bromodichloromethane(12.9、13.7 $\mu\text{g/l}$)、Dibromochloromethane(7.9、8.9 $\mu\text{g/l}$)は他の検出化合物に比べて高濃度であったが、それぞれの水質基準値(Chloroform 60 $\mu\text{g/l}$ 、Bromodichloromethane 30 $\mu\text{g/l}$ 、Dibromochloromethane 100 $\mu\text{g/l}$ 、Bromoform 90 $\mu\text{g/l}$ および4化合物の合計である総トリハロメタン100 $\mu\text{g/l}$)に比べて低値であることが分かった。検出されたトリハロメタン4化合物の各最高値を合計して求めた総トリハロメタンは47.1 $\mu\text{g/l}$ であり、基準値100 $\mu\text{g/l}$ の約半分程度であった。近年、水道水中のトリハロメタンによる汚染が社会的な問題になっているが、研究を継続させ注意深く動向を把握しておく必要がある。また、微量ではあるが検出された他の化合物はトリハロメタンと同様に浄水場で生成される消毒副生成物であり、水道水原水の水質の変化と合わせて今後浄水場で監視する必要がある。

水道水中のVOCsを除去することを目的に家庭用浄水器を用いて実験した。市販の2種類のカートリッジ(THMカートリッジおよび塩素カートリッジ)を使用して、通水直後、通水100l後、400l後および600l後の試料についてVOCs除去の効果を比較検討した。トリハロメタン(Chloroform、Bromodichloromethane、Dibromochloromethane)、1,1,1-Trichloroethaneおよび1,4-Dichlorobenzeneは通水600lの間に効果的に除去された。THMカートリッジは塩素カートリッジに比べ、トリハロメタンに対してより長期的に有効であった。両カートリッジは共に粒状活性炭と中空糸膜(材質:ポリスルホン)、容器はABS樹脂で構成されている。THMカートリッジのより有効な成績は特徴である超微細孔形成の粒状活性炭の差異が起因していたのであろう。この効果の差異は、特にDibromochloromethaneの成績で顕著に見られた。逆に、通水を行うことにより元来水道水に検出されなかったVOCsが出現した。1,2-Dichloroethane、Trichloroethylene、1,2-Dichloropropane、cis-1,3-Dichloropropene、trans-1,3-Dichloropropene、1,1,2-TrichloroethaneおよびTetrachloroethyleneが低濃度ではあるが通水の試料から検出された。原因として通水による長時間の実験時の水道水水質の変化、カートリッジ材質(中空糸膜、ABS樹脂)からの溶出等が考えられる。この件について詳細な追試が必要である。

結 論

HS-GC-MS法を用いて水道水中の23種VOCsの分析を行った。結果、水道水中から8化合物が検出されたが、全て水道水水質基準値以下であった。その内、トリハロメタン(Chloro-

form、Bromodichloromethane、Dibromochloromethane) の濃度が高かった。次いで、水道水中のVOCsを除去することを目的に家庭用浄水器を用いて2種類のカートリッジ（THMカートリッジおよび塩素カートリッジ）を使用してその効果について比較検討した。トリハロメタン（Chloroform、Bromodichloromethane、Dibromochloromethane）、1,1,1-Trichloroethaneおよび1,4-Dichlorobenzeneは通水600lの間に有効に除去された。THMカートリッジは塩素カートリッジに比べ、トリハロメタンに対してより長期的に効果があった。しかしながら、原水には認められなかったTetrachloroethyleneなどのVOCs7化合物が通水試料中に検出され、カートリッジから微量のVOCsが溶出している可能性が考えられた。

文 献

- 1) Rook JJ. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treat Exam*, **23**, 234-243, (1974)
- 2) International Agency for Research on Cancer, IARC MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF THE CARCINOGENIC RISK OF CHEMICALS TO HUMAN Vol. 20 LYON October (1979)
- 3) 梶野勝司、水道の浄水過程におけるトリハロメタンの生成、衛化、**28**、16-20、(1982)
- 4) Rajan S, Azariah J and Bauer U. Trihalomethane levels in Madras public drinking water supply system and its impact on public health. *Zbl Hyg*, **189**, 312-332, (1990)
- 5) 日本水道協会、上水試験方法2001年版、53-57、(2001)

間 中 友 美 (家政学部健康栄養学科実験助手)

後 藤 政 幸 (家政学部健康栄養学科教授)

古 畑 公 (家政学部健康栄養学科教授)